

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 4

File: JPAB

May 17, 1996

PUB-NO: JP408122836A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08122836 ATITLE: PIGMENT FOR NONLINEAR OPTICAL MATERIAL AND NONLINEAR OPTICAL MATERIAL
CONTAINING THE PIGMENT

PUBN-DATE: May 17, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ARAMAKI, SHINJI

KUBO, YOSHIHARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI CHEM CORP

APPL-NO: JP06253795

APPL-DATE: October 19, 1994

INT-CL (IPC): G02 F 1/35; C07 D 241/46; C07 D 279/36; C09 B 57/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a nonlinear optical material allowing the manufacture of an element having a high performance by containing a pigment having the specified structure in a high polymer.

CONSTITUTION: A nonlinear optical material pigment has a compound expressed by the formula where X stands for S or NR₄. Also, R₁ and R₂ respectively stand for an alkyl group acceptable in a substituted form. R₁ and R₂ may be bonded to each other to form a ring. Furthermore, R₃ stands for a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group or an acyl amino group. All the groups may be substituted and R₄ stands for a hydrogen atom or an alkyl group. Also, Q stands for (NC)₂C=, NC(H₂NCO)C=, or NC-N=. In this case, when Q is NC(H₂NCO)C=, the formula covers the case where an NC-group and an H₂NCO- group are at a cis-level or a trans-level for a benzene ring having Q bonded and a condensed benzene ring.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L1: Entry 3 of 4

File: DWPI

May 17, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-291197

DERWENT-WEEK: 199643

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pigment for nonlinear optical material - comprises naphthalene deriv. giving material good functionality and versatility

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MITSUBISHI CHEM CORP

MITU

PRIORITY-DATA: 1994JP-0253795 (October 19, 1994)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



JP 08122836 A

May 17, 1996

007

G02F001/35

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 08122836A

October 19, 1994

1994JP-0253795

INT-CL (IPC): [C07 D 241/46](#); [C07 D 279/36](#); [C09 B 57/00](#); [G02 F 1/35](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08122836A

BASIC-ABSTRACT:

A pigment for a nonlinear optical material is represented by the following structural formula (1): X = S or NR₄; R₁ and R₂ = alkyl gp. opt. having a substitute, and R₁ and R₂ may be bonded to form a ring; R₃ = H, alkyl, alkoxy or acylamino gp, opt. having a substitute; R₄ = H or alkyl gp; Q: (NC₂)C=, NC(H₂NCO)C=, or NC-N=. The nonlinear optical material contg. the above-mentioned pigment and having a structure of no inversion symmetry, is produced by adding the above-mentioned pigment to a polymer, followed by heating them and applying electric field to them so that the pigment is oriented.

USE - The pigment is useful for providing a nonlinear optical material having very high nonlinear susceptibility.

ADVANTAGE - A nonlinear optical material having a good functionalities and versatilities can be easily produced by the use of the pigment.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: PIGMENT NONLINEAR OPTICAL MATERIAL COMPRISE NAPHTHALENE DERIVATIVE
MATERIAL FUNCTION VERSATILE

DERWENT-CLASS: A14 A89 E23 L03 P81 V07

CPI-CODES: A08-E04; A12-L03; E06-D18; E06-F05; E25-E01; L03-D01D;

EPI-CODES: V07-K10B2;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

D011 D021 D022 D023 E330 E870 F011 F014 F021 F423
F433 F553 F653 H1 H100 H101 H102 H103 H141 H181
H182 H183 H201 H202 H541 H581 H582 H721 J011 J012
J013 J014 J171 J172 J341 J371 J581 J582 K0 L1
L110 L145 L199 L355 L640 L699 L9 L952 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M344 M349
M372 M381 M383 M391 M392 M412 M511 M520 M521 M530
M540 M710 M781 M903 M904 Q130 Q454 R043

Ring Index

04945 05007

Markush Compounds

199630-B6301-N 199630-B6301-U

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

D011 D021 D022 D023 E330 E870 F011 F014 F021 F423
F433 F553 F653 H1 H100 H101 H102 H103 H141 H181
H182 H183 H201 H202 H541 H581 H582 H721 J011 J012
J013 J014 J171 J172 J341 J371 J581 J582 K0 L1
L110 L145 L199 L355 L640 L699 L9 L952 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M344 M349
M372 M381 M383 M391 M392 M412 M511 M520 M521 M530
M540 M710 M781 M903 M904 Q130 Q454 R043 W001 W003
W030 W334

Ring Index

04945 05007

Markush Compounds

199630-B6301-N 199630-B6301-U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51
D53 D58 D63 D85 F41 F89 ; H0000 ; S9999 S1627 S1605 ; P0088 ; P0113 Polymer Index
[1.2] 018 ; ND00 ; N9999 N6177*R ; N9999 N6439 ; N9999 N7294 ; N9999 N5890 N5889 ;
N9999 N7329 N7078 N7034 N7023 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; N9999 N6780*R N6655 ;
N9999 N6860 N6655 ; N9999 N7103*R N7034 N7023 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; Q9999
Q7409 Q7330 ; B9999 B4240*R ; B9999 B5243*R B4740 ; B9999 B5425 B5414 B5403 B5276 ;
K9427 Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D14 D13 D31 D75 D50 D85 F23 ; A999 A475 Polymer
Index [1.4] 018 ; D01 D03 D08 D11 D10 D12 D23 D22 D25 D34 D35 D79 D41 D43 D45 D53
D51 D54 D56 D59 D94 F00 F08 F07 F09 F12 F17 F15 F34 F93 F70 F94 N* 5A ; A999 A102
A077

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-093068

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-244503

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-122836

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4			
C 0 7 D 241/46				
279/36				
C 0 9 B 57/00		V		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平6-253795

(22) 出願日 平成6年(1994)10月19日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 荒牧 晋司

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 久保 由治

埼玉県浦和市五興449-3-202

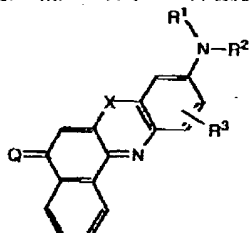
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 非線形光学材料用色素及びそれを含有する非線形光学材料

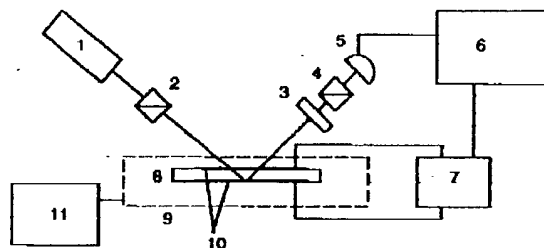
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 大きな非線形感受率を有する材料を得るのに利用できる分子超分極率 β の大きな色素を提供し、非線形感受率を大幅に高め、従来の素子と比較して、高い性能を示す素子を作製できる非線形光学材料を提供する。

【構成】 下記構造式(1)で示される非線形光学材料用色素化合物及びこの色素化合物を含有し、反転対称性を有しない構造を付与した非線形光学材料。



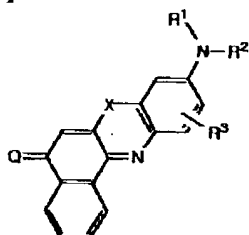
(1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式(1)で示される非線形光学材料用色素化合物。

【化1】



(1)

(式中、XはSまたはNR⁴を表す。また、R¹およびR²は、それぞれ置換されていてもよいアルキル基を表し、R¹とR²とが結合して環を形成してもよく、R³は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表し、これらは置換されていてもよく、R⁴は水素原子またはアルキル基を表す。また、Qは、(NC)₂C=、NC(H₂NCOC)=、又はNC-N=を表す。

【請求項2】 請求項1に記載の色素化合物を含有し、且つ反転対称性を有しない構造を付与した非線形光学材料。

*

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (2)$$

この $\chi^{(2)}$ は2次の、 $\chi^{(3)}$ は3次の非線形感受率と呼ばれ、これらの関係する現象は、例えば、Y. R. Shen著“Principles of Nonlinear Optics”に記述されている。

【0004】現在、非線形光学材料として実際に用いられているのは、KDP(KH₂PO₄)、LiNbO₃(ニオブ酸リチウム)、KTP(KTiOPO₄)等の酸化物単結晶や、GaAs等の半導体材料が主である。近年、 π 電子共役系の有機化合物が、この非線形光学材料として注目を集めている。これは、その非線形感受率が無機系材料と比較して非常に大きいことや、それが電子分極に由来することから、全光デバイスに応用された場合、ピコ秒以下の超高速の応答性が期待されることによる。また、誘電率の小さいことや、ニオブ酸リチウム等と比較して光損傷に強いこと、高分子材料においては製造法が単結晶成長に比較して容易なこと、多様な※40

$$p = \mu + \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (3)$$

ここで α は分子分極率、 β 、 γ はそれぞれ二次、三次の分子超分極率と呼ばれており、分子集合体の非線形感受率はこれら β 、 γ に由来する。二次の非線形光学材料としては、分子内に電子供与性の基と電子吸引性の基を含み、それらが π 電子共役系で連結されている分子内電荷移動性のものが、二次の分子超分極率(β)が大きくなることが示されており、これまでに知られている大きな $\chi^{(2)}$ を示す有機化合物は、メチルニトロアニリン(MNA)に代表されるように、ほとんどがこのタイプの分★50

*【請求項3】 高分子中に請求項1に記載の色素化合物を含有させ、加熱しながら電場を印加することにより該色素化合物を配向させて得られる請求項2に記載の非線形光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非線形光学材料用色素及びそれを含有する非線形光学材料に係り、特に、大きな2次の非線形感受率を有する材料を提供するために好適に使用される色素及びそれを含む非線形光学材料であって、電気光学変調素子や波長変換素子等に用いる光の制御素子として有効な非線形光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】非線形光学材料は、光の波長変換、屈折率の変化による光の変調、スイッチング等、光、特にレーザー光の変換や制御に広く利用されている。これは外部より加えられる電磁場による物質の非線形な分極により引き起こされる現象として理解されている。ここで、外部より加えられる電場(光又は静電場)をE、それにより誘起される物質の分極をPとして、PをEにより展開すると、下記式(2)の如く表せる。

【0003】

【数1】

※分子設計により種々の機能を付加できる可能性のあることも、有機材料が非線形光学材料として期待されている理由として挙げられる。このような有機化合物の特長を利用すれば、半導体レーザー等の低パワーレーザー用の第二高調波発生等の波長変換素子や、低電圧駆動で高速応答性の電気光学変調素子を作製することが可能である。

【0005】非線形光学材料としての実際の有機材料としては、種々の形態のものが検討されてきた。有機化合物では、非線形感受率は分子の超分極率で議論される。分子に作用する電場をEとし、これにより誘起される分子の双極子モーメントをpとすると、下記式(3)で表せる。

【0006】

【数2】

★子である。

【0007】しかし、二次の非線形光学材料には、その構造が巨視的に反転対称性を有しないという制限が存在する。即ち、 $\chi^{(2)}$ が3階のテンソルであるために、 β が大きくても集合体が反転対称性を有する結晶構造をとったり、アモルファスである場合には、 $\chi^{(2)}$ は0になる。このため、 β の大きな分子をいかにして極性構造に配向させるかが、材料探索の大きな課題となっている。

【0008】この有機系非線形光学材料において、結晶

構造を利用することは最もよく行なわれることであり、粉末SHG法はこのような材料を簡便にスクリーニングする方法である。従来、分子が最適な配置をとった結晶を得るために、光学活性な基の導入、基底状態の双極子モーメントの小さい骨格、水素結合の利用等の分子設計のアイデアは幾つか提案された。

【0009】しかしながら、最終的には実際に結晶を得てみなければ、効果は明らかではない。また、有機化合物の結晶は分子性結晶で、柔らかく加工性に乏しい。更に、非線形光学素子として実用化する際に、導波路構造に加工することが望ましいことが多いが、これに必要な薄膜形成法、結晶方位の制御、部分的に屈折率を変化させる方法が非常に難しい。このようなことから、膨大な数の有機結晶について非線形光学材料としての可能性が調べられているにもかかわらず、素子にまで加工された例は少ないのが現状である。

【0010】もう一つの二次の有機系非線形光学材料としては、高分子材料が挙げられる。これはアクリル系の高分子にディスパースレッド1 (N-エチル-N-ヒドロキシエチル-4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン) に代表される、 β の大きな分子をドーブしたり、高分子の側鎖に結合させたもので代表される。高分子材料は、コーティングによる薄膜形成が容易で、光学的にも優れた光導波路材料となることは知られているが、コーティングしただけの膜は一般にアモルファスで $\chi^{(2)}$ は0である。 $\chi^{(2)}$ を示すようにするための方法としては、高分子の膜に電場を印加しながらガラス転移温度 T_g 以上の温度に加熱して、 β の大きなユニットを配向させた後、室温まで冷却して配向を固定するボーリングと呼ばれる操作が最もよく利用されており、これにより、ニオブ酸リチウム程度の電気光学効果を示す材料が得られている。しかしながら、この操作における最も大きな欠点は、その配向が熱的に緩和してしまい、 $\chi^{(2)}$ が次第に減衰することである。

【0011】そのほかに、 β の大きなユニットを配向させた構造を得る方法としては、ラングミュア・プロジェクト膜等の配向性の膜を利用することも試みられている。いずれの非線形光学材料においても、大きな $\chi^{(2)}$ を有する材料は、素子を高効率にするために多くの有利な点を有する。例えば、電気光学効果を利用した光スイッチ素子においては、大きな電気光学効果を有する材料を用いれば、低電圧駆動のものが得られ、また素子の長さを短くでき、集積化に有利である。また、有機材料の誘電率は3~4程度であり、ニオブ酸リチウムの1/10程度であるので、原理的に10倍程度の高速な動作が可能であり、高速光通信分野への応用に有利である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、高特性の素子を得るためには、非線形感受率の高い非線形光学材料を開発する必要があるが、従来において、このよう

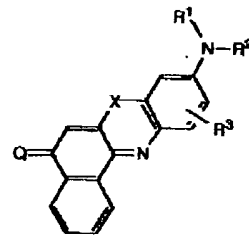
非線形光学材料が提供されていないのが現状である。本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであり、大きな非線形感受率を有する材料を得るのに利用できる分子超分極率 β の大きな色素を提供し、これにより非線形感受率を大幅に高め、従来の素子に比較して、高い性能を示す素子を作製することができる非線形光学材料を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1の非線形光学材料用色素は、下記構造式(1)で示されることを特徴とする。

【0014】

【化2】



(1)

【0015】請求項2の非線形光学材料は、請求項1に記載の色素化合物を含有し、反転対称性を有しない構造を付与したことを特徴とする。請求項3の非線形光学高分子材料は、請求項2に記載の非線形光学材料であって、高分子中に請求項1に記載の色素化合物を含有させ、加熱しながら電場を印加して該色素化合物を配向させて得られることを特徴とする。

【0016】以下、本発明を詳細に説明する。前記構造式(1)で表される本発明の非線形光学材料用色素において、XはSまたはNR⁴を表す。また、R¹およびR²は、それぞれ置換されていてもよいアルキル基を表し、R¹とR²とが結合して環を形成してもよく、R³は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表し、これらは置換されていてもよく、R⁴は水素原子またはアルキル基を表す。また、Qは、(NC)₂C=、NC(H₂NCOC)=、又はNC-N=を表す。ここで、QがNC(H₂NCOC)=である場合、それが接続しているベンゼン環と縮合しているベンゼン環に対して、NC-基およびH₂NCOC-基がシス位又はトランス位に有る場合を含む。

【0017】R¹およびR²の具体的な例としては、炭素数が1~6のアルキル基、または水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、もしくはベンゼン環などの芳香環等の置換基により一つ以上の水素原子が置換された炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。さらに具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基(n, i)、ブチル基(n, i, t)、ペンチル基、ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、メトキシ

5

エチル基、アセトキシエチル基、アクリルオキシエチル基、メタクリルオキシエチル基、フェノキシエチル基、トルエンスルフォニルオキシ基、アミノメチル基、アミノエチル基、ベンジル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブromoエチル基、ヨードエチル基などが挙げられるが、特にR¹ およびR² が共に炭素数1~6の無置換のアルキル基であることが好ましい。さらに、R¹ とR² とが結合して環を形成してもよく、例えばモルホリン環やピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキシピロール環の等も挙げることができる。R³ の具体的な例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基(n, i)、ブチル基(n, i, t)、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基(n, i)、ブチル*

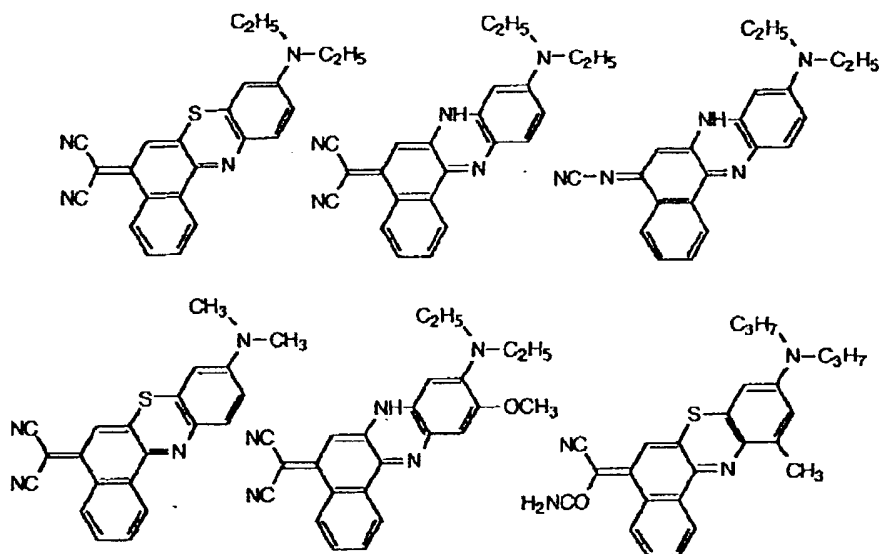
6

*オキシ基(n, i, t)等の炭素数1~6のアルコキシ基、アセトアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチルアミノ基等の炭素数1~6のアシルアミノ基が挙げられるが、特に水素原子が好ましい。これらはさらにR¹ およびR² と同様な置換基を有していてもよい。R⁴ の具体的な例としては、水素原子および炭素数6以下のアルキル基が挙げられるが、特に水素原子が好ましい。また、Qとしては、(NC)₂C=が好ましい。

【0018】前記構造式(1)で表される本発明の非線形光学材料用色素の具体的な例を下記に示すが、これらに限定するものではない。

【0019】

【化3】



【0020】前記構造式(1)で表される非線形光学材料用色素は、色素自体は公知であり、例えば、久保、桑名、吉田によるChem. Express 3巻663項(1988)に記載されている方法に従って製造することができる。本発明の非線形光学材料用色素を高分子中に溶解すれば、該色素を含む高分子材料を得ることができる。溶解する高分子材料としては、均一に溶解するものであれば何でもよいが、光学材料として用いるためには散乱のない透明なフィルムを与えるものが望ましい。例えば、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニルや、これらの共重合体やブレンド物などが挙げられる。 ※

※【0021】また、前記構造式(1)で表される非線形光学材料用色素に長鎖のアルキル基を導入すれば、ラングミュアプロジェクト膜を作製する事が可能な分子を得ることができる。このような材料は、2次の非線形光学材料として都合の良いものである。例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸に代表される長鎖の脂肪酸のエステルを前記構造式(1)のR¹、R²、R³ 又はR⁴ に有するものが挙げられる。

【0022】

【作用】基底状態と寄与の大きい励磁状態のみ考慮する2準位モデルでの分子超分極率βは下記式(4)のように表される。

【0023】

【数3】

$$\beta(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) = \frac{|\mu_{01}|^2 \Delta\mu}{h^2} \frac{\omega_0^2(3\omega_0^2 + \omega_1\omega_2 - \omega_3^2)}{(\omega_0^2 - \omega_1^2)(\omega_0^2 - \omega_2^2)(\omega_0^2 - \omega_3^2)} \quad (4)$$

【0024】ここで、 μ_{01} は基底状態から励磁状態への遷移モーメント、 $\Delta\mu$ は基底状態と励磁状態の双極子モーメントの差、 ω_0 は基底状態と励磁状態のエネルギー差に対応する振動数、 ω は関係する光の振動数を表す。有機非線形光学材料は、分子内に電子供与性基と吸引性基が π 電子で共役している分子内電荷移動性を有するものが大部分であり、大きな遷移モーメントと双極子モーメントが、その非線形分極の由来として理解されている。

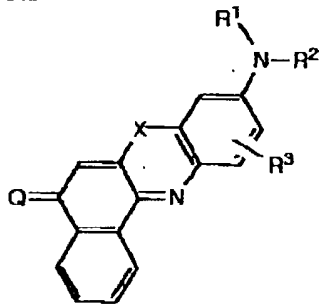
【0025】このような関係式において、更に、 β を大きくするには、式(4)の光の振動数に依存する効果を表す分散項を大きくすることが考えられる。これは、分子の光吸収振動数 ω_0 に光の振動数 ω を近づけて分散項の分母を大きくすることに対応する。これは一般に共鳴効果として知られている現象である。しかしながら、光の振動数が分子吸収の振動数に近付くと、吸収スペクトルの幅は有限であるため、光の吸収も起こるようになってくる。非線形光学効果は一般に小さな効果であるため、これを利用するためには光をある程度の距離伝播させることが必要であり、分子の吸収はこれに対して制限を与える。従って、むやみに共鳴振動数に近付けることはできない。光通信用の電気光学素子として用いるためには、使用される光の波長、例えば1.3 μm や1.5 μm で吸収は十分小さくなければならない。

【0026】その他、非線形光学用色素に要求される特性として、耐熱性が挙げられる。特に色素を高分子に含有せしめた材料では、ポーリング処理の際に、高分子のガラス転移温度付近まで加熱する必要がある。生じる非線形光学特性の耐熱性を向上させるためには、ガラス転移温度の高い高分子を用い、ポーリング温度を高くすることが一つの方法であり、この高いポーリング温度でも色素が劣化しないことが必要である。

【0027】このようなことを考慮して、本発明者らの研究により、以下に示すような分子が非線形光学材料用の色素ユニットとして非常に優れていることが見出された。

【0028】

【化4】



(1)

【0029】この構造を有する色素を高分子中に含有せれば、この化合物を含む高分子材料を得ることができ

る。また、長鎖のアルキル基を導入すれば、ラングミュアプロジェクト膜を作製することが可能な分子を得ることができる。このような材料は、2次の非線形光学材料として有効なものである。この分子は分子内に π 電子で共役した電子供与性基と電子吸引性基を有しており、非常に強い分子内電荷移動型化合物である。更に、吸収も長波長領域にあり、光通信に用いられる近赤外領域の光に対しても大きな非線形超分極率を示す。しかしながら、光通信に用いられる1.3 μm や1.5 μm では吸収は十分に小さく、これらに好適な素子を作製することも十分可能である。また、耐熱性も良好で、200℃中でも数時間では、分解はほとんど見られない。

【0030】前記構造式(1)で表される本発明の色素化合物を2次の非線形光学材料として用いるには、分子を極性構造に配向する必要がある。このためには、この色素を含有する高分子に、電場を印加しながらガラス転移温度 T_g 付近まで加熱することにより配向する、いわゆるポーリングと呼ばれる方法を利用できる。また、親水性基と疎水性基の両方の基を持たせ、水面上で単分子膜を作り、これを基板に移し取り配向膜を得るラングミュア・プロジェクト法も利用できる。更に、本色素化合物に、直接又は適当な置換基を導入することによって、反転対称性を有しない結晶を得ることができれば、それは非常に高い非線形性を示す材料となる。本色素化合物の大きな超分極率 β を利用すれば、どのような方法で極性構造を得るにしても、非常に優れた非線形光学材料を得ることができる。

【0031】このようにして得られる、本発明の色素化合物を含む非線形光学材料は、その電気光学効果を利用して光変調素子や光スイッチ素子を作製するための材料として用いることができる。また、適当な波長を選べば、第二高調波発生を含む和、差周波発生やパラメトリック増幅や発振等の、波長変換素子にも応用できる。ところで、分子超分極率の測定には、電場誘起第二高調波発生法(EFISH法)がよく用いられるが、この方法は第二高調波の光を強く吸収する色素に対しては難しい。そこで、本発明においては、以下のような方法を用いた。

【0032】一般に、非線形光学効果の測定から求められる非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は、分子配向の分布で分子超分極率 β を平均したものである。EFISH法では、これを自由に回転できる双極子の電場中での配向の分布で表している。これまでの分極高分子化合物の研究より、ガラス転移温度付近まで加熱された高分子中でも、配向している割合が小さい場合にはこの様な分布が、観測される $\chi^{(2)}$ を良く説明されることが報告されている。しかしながら、特に高分子中に色素分子を溶解しただけの系では、室温でも配向緩和が速やかに起きてしまい、配向を見積もることができない。

【0033】本発明においては、配向のために印加した

直流電圧はそのままにしておき、それに交流電圧を重ねて電気光学効果を測定した。これによって配向後の緩和は起きず、配向度はポリマーの運動性が凍結された時のものが維持されると期待できる。但し、配向は温度を下げていく際に徐々に凍結され、一定の配向温度を定義するのは難しい。しかし、本発明における検討で行なったように、100～120℃で配向し、室温まで温度を下げた場合でも、この温度は加熱温度と室温の間であり、この影響は $300/393=0.76$ 以内であるので、加熱温度を用いても色素の評価法としては十分である*10

$$r_{33} = \frac{3\lambda_m}{4\pi^2 V_m I_c} \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{\sin^2 \theta} \quad (5)$$

【0036】具体的な実験の配置図を図1に示す。なお、図1中、1はレーザー、2は偏光子、3はバビネソレイユ補償板、4は検光子、5はフォトダイオード、6はロックインアンプ、7は電源、8はサンプル、9はヒーター、10は電極、11は温度制御器である。ここで、Tengらの測定法と異なるのは、サンプルがヒートブロックに固定されており、温度コントローラで温度※

＊る。

【0034】本発明で用いた電気光学効果の測定法としては、基本的には、C. C. TengらがAppl. Phys. Lett. 56, p1734 (1990)に発表したものを用いた。ただし、この論文にはp偏光とs偏光の位相差の計算に不備があり、 r_{33} を計算する式(論文では式(10))は、を用いた。

【0035】

【数4】

※の制御ができるようになっていることと、印加する電圧が交流に直流のオフセットがかけられるようになっているところである。

【0037】求められる電気光学係数 r と $\chi^{(2)}$ および β との関係は以下のものを用いた。

【0038】

【数5】

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} &= \frac{n^4}{2} r \\ \chi^{(2)} &= N f(\omega)^2 f(0) \langle \cos^3 \theta \rangle \beta \\ \langle \cos^3 \theta \rangle &= \frac{\mu E}{5kT} f(0) \end{aligned} \quad (6)$$

【0039】ここで n は屈折率、 N は色素の数密度、 $f(\omega)$ は振動数 ω の光又は電場の局所場補正係数、 θ は分子の双極子 μ が電場となす角で $\langle \rangle$ は平均、 E は外部から印加する静電場、 k はボルツマン定数、 T は温度を表す。 $f(\omega)$ はSingerらがJ. Chem. Phys. 75巻、p3572 (1981)で採用したものをを用いた。このように、 r の測定から $\mu\beta$ 積が求められる。本測定法で得られる電気光学係数は、DC電場による $\chi^{(3)}$ の効果即ちKerr効果や、室温での電場によるポリマー中での分子配向による屈折率の変化や、ポリマーマトリクス自身の電場配向による電気光学効果等の寄与はあるが、その効果は一般に大きくなく、少なくとも相対的な $\mu\beta$ 積を比較するためには十分利用できる。なお、上記式(6)が利用できるためには、印加する電圧や溶解する色素の濃度をできるだけ小さくするのが望ましいと考えられる。

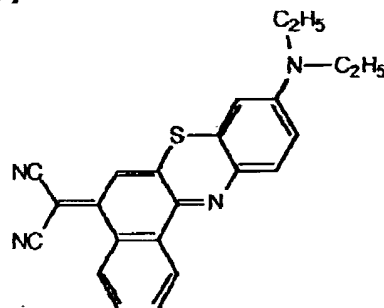
【0040】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

30★【0041】

【化5】



40

【0042】上記構造式で表される色素とポリメチルメタクリレート(PMMA、アルドリッチ社製、中分子量、固有粘度0.45)を溶解したシクロペンタノン溶液をスピンコーティングし、膜厚2～3 μ mのフィルムを300ÅのITO電極の上に作製した。フィルム中の色素濃度は0～3重量%の範囲で変化させたものを作製した。130℃で1時間乾燥して溶媒を除去した後、金を1000Åの厚さに真空蒸着した。0.83 μ mの半導体レーザーの光を用いて、前述の作用の項で述べた方

★50

11

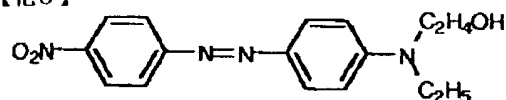
法で $\mu\beta$ 積の測定を行なった。電圧はサンプル中の電場が0.5MV/cmとなるように印加し、加熱は、120℃で10分間行った。

【0043】ボーリングの結果現れるポッケルス効果は図2に横軸—色素濃度、縦軸—ポッケルス係数として示したとおり、低濃度で濃度に対して直線になり、前記(6)式が成立することが分かる。従ってこの部分の傾きから前記(6)式を用いて $\mu\beta$ 積を計算することができる。得られた結果は、 $\mu\beta$ 積が 17000×10^{-48} esuであった。

比較例1

【0044】

【化6】



【0045】色素を上記式(8)で表されるディスパースレッド1としたこと以外は、実施例1と同様にして $\mu\beta$ 積の測定を行なった。得られた $\mu\beta$ 積は 2100×10^{-48} esuであった。

【0046】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の非線形光学材料用色素は、著しく分子超分極率 β が高く、このような非線形光学材料用色素を用いた本発明の非線形光学材料によれば、非線形感受率が著しく良好な高性能の非線形光学材料が提供される。特に、高分子中に本発明の色

12

素化合物を含有させ、加熱しながら電場を印加することにより該色素化合物を配向させて得られる非線形光学材料は、製造が容易で機能性、多様性に優れた非線形光学材料である。

【0047】このような本発明の非線形光学材料は、電気光学光変調素子や波長変換素子等に用いて、光の制御を行なうための非線形光学材料として、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

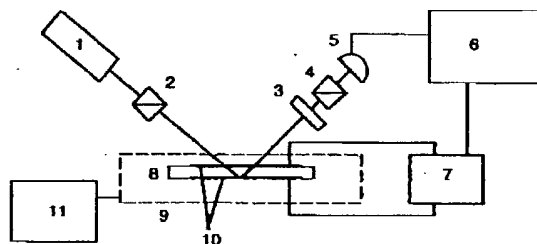
10 【図1】本発明において、電気光学効果の測定に使用される装置の構成図。

【図2】実施例1の化合物を含むPMMA膜をボーリングして発現するポッケルス効果の濃度に対する依存性を示す図。

【符号の説明】

- 1 レーザー
- 2 偏光子
- 3 バビネソレイユ補償板
- 4 検光子
- 5 フォトダイオード
- 6 ロックインアンプ
- 7 電源
- 8 サンプル
- 9 ヒーター
- 10 電極(ITOおよび金)
- 11 温度制御器

【図1】



【図2】

